

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-505333

(43)公表日 平成8年(1996)6月11日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I
B 2 9 C 45/00		8823-4F	
A 4 3 B 13/12		9446-4F	
B 2 9 C 45/14		8823-4F	
45/16		8823-4F	
B 3 2 B 25/08		9349-4F	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 15 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平7-513043	(71)出願人	エルフ アトケム ソシエテ アノニム
(86) (22)出願日	平成6年(1994)10月25日		フランス国 92800 ビュトー クール
(85)翻訳文提出日	平成7年(1995)7月5日		ミシュレ 4エ 8 ラ デファンス 10
(86)国際出願番号	P C T / F R 9 4 / 0 1 2 3 8	(72)発明者	オベール, イヴ
(87)国際公開番号	W O 9 5 / 1 2 4 8 1		フランス国 27300 メネヴァル クロ
(87)国際公開日	平成7年(1995)5月11日		ドゥ レベルヴィエ 8
(31)優先権主張番号	9 3 / 1 3 1 7 4	(72)発明者	トロン, ロイク
(32)優先日	1993年11月5日		フランス国 92300 ルヴァロワ ヴィラ
(33)優先権主張国	フランス (FR)		シャブタル 42
(81)指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, CA, CN, J P, K R, U S	(74)代理人	弁理士 越場 隆

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー上への軽量化ポリエーテルアミドの被覆成形

(57)【要約】

ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステル、ポリウレタンよりなる群の中から選択される軽量化されていない熱可塑性プラスチックに接着するポリエーテルアミド型の軽量化された熱可塑性エラストマーを含む2層物品。密な熱可塑性プラスチックに軽量化された熱可塑性プラスチックを被覆成形して得られる2層物品は靴底の製造で用いることができる。

【特許請求の範囲】

1. 軽量化されていない熱可塑性プラスチックに接着したポリエーテルアミド型の軽量化された熱可塑性エラストマーを含む2層物品。
2. 軽量化されていない熱可塑性プラスチックがポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルおよびポリウレタンより成る群の中から選択される請求項1に記載の2層物品。
3. ポリエーテルアミドが脂肪族 α , Ω -ジヒドロキシポリアミドブロックの重縮合で得られるポリエーテルエステルアミドである請求項1に記載の2層物品。
4. ポリエーテルアミド型の軽量化された熱可塑性エラストマーと、これと同一または異なる種類のもう1つの軽量化されていない熱可塑性プラスチックとを接着剤を用いずに接合する方法において、
 インサートとなる第1の材料上に第2の材料を射出成形する1段階の操作で接合を行うことを特徴とする方法。
5. 請求項1～3に記載の2層物品からなる靴底。

【発明の詳細な説明】**熱可塑性エラストマー上への軽量化****ポリエーテルアミドの被覆成形**

本発明の対象は、軽量化されていない熱可塑性プラスチックから成る密な材料上に接着される軽量化された熱可塑性エラストマーを含む組成物にある。

同一種類または異なる組成の密な熱可塑性プラスチック上に軽量化された熱可塑性エラストマーを積層した物は、成形または押出後に各要素を切取り、これらの要素を接着またはプレス積層して作られている。

例えば、欧州特許第402883号には、運動靴の中底に軽量化された熱可塑性エラストマー（欧州特許第405227号に記載のコポリエーテルアミドでも可）を用いる方法が記載されている。しかし、この特許に記載の多層物は従来法に従って密な材料上に軽量化された熱可塑性プラスチックを接着によって一体化したものである。

本発明の利点は、接着層またはバインダー層無しに一方を他方の上に被覆成形 (surmoulage) することによって各要素を一体化できる点にある。両者の材料の間の接着は溶融状態のポリエーテルアミドの有する接着特性によって行うことができる。

欧州特許第197845号には、2つの物体の表面上にポリエーテルアミドの接合材料を塗布し、その表面層を溶かすことにより表面で両者を接合する方法が記載されている。しかし、接合材料を構成する熱可塑性プラスチック材料はエラストマーではない2つの基材間にリボン状に塗布される（発泡体ではない）。

欧州特許第179700号にはポリエーテルエステルアミドを含む接着剤組成物と、感圧接着剤としてのその応用とが記載されているが、この場合も発泡体ではない。

本発明では、低密度で柔軟性が高く、優れた弾性記憶特性を有する軽量化材料と、剛性および耐磨耗性で特徴付けられる高密度材料とで構成される複合材料を作ることができる。

本発明で得られる材料は、「半剛性」型（サッカー用、野球用の靴等）または

「柔軟」型（ジョギング用の靴）の靴底として運動靴の中底（衝撃緩和性が必要）および靴底（耐磨耗性および剛性が必要）を直接製造するのに利用することができる。

本発明の複合材料は、衝撃緩和／柔軟性・剛性／耐磨耗性がバランスして要求されるタウンシューズで用いることもできる。また、本発明複合材料は、身体防護用製品、例えば膝当て（スケートボード用）、脛当て（サッカー用）、肘当て、サイクリング用ヘルメット内側部分等で用いることができる。

本発明の対象となる２層製品は、金型上に配置したインサート上に材料を射出する被覆成形方法で一体化して作られる。

２つの材料は被覆成形材料およびインサートの熱溶融特性および相溶性とによって結合される。ポリエーテルアミドは可塑化範囲が広いので接着剤無しに被覆成形材料とインサートとの間の接着を最適化することができ、この被覆成形法に極めて適している。

密な熱可塑性プラスチックのインサート上に軽量化されたポリエーテルブロックアミドを射出するのが好ましく、この被覆成形法が最も合理的であり、最終製品の美観および材料の接着性の観点からも非常に良い結果が得られる。しかし、逆の操作（軽量化された材料上に密な熱可塑性プラスチックを射出）も

類似した条件で行うことができる。

熱可塑性ポリマーの軽量化は、温度を上げた時に分解する性質を有する物質を配合することによって行うことができる。生成したガスは、温度、圧力および剪断応力の複合作用で溶融材料と完全に混合される。

発泡剤の配合法は発泡剤の状態が液体か、気体か、固体かによって異なる。

液体または気体状の発泡剤は、計量ポンプを用いて溶融状態の材料中にポリマーの射出ノズル付近で注入される。

固体の発泡剤は、一般にホッパに導入する前に機械的混合によってエラストマーペレット中に添加する。

軽量化材料として用いられるポリエーテルアミドはランダムポリエーテルアミド（すなわち各種モノマー成分がランダムに結合して形成されたもの）またはブ

ロックポリエーテルアミド（すなわち所定の鎖長を有する各成分のブロックで構成されたもの）の中から選択することができる。

ブロックポリエーテルアミドは反応性末端基を有するポリアミドブロックと反応性末端基を有するポリエーテルブロックを共重縮合させて得られる。例えば、下記で得られる：

- (1) ジアミン末端を有するポリアミドブロックとジカルボキシル末端を有するポリオキシアルキレンブロック、
- (2) ジカルボキシル末端を有するポリアミドブロックとポリエーテルジオールをシアノエチル化および水素化して得られるジアミン末端を有するポリオキシアルキレンブロック、
- (3) ジカルボキシル末端を有するポリアミドブロックと脂肪族の α , Ω -ジヒドロキシポリオキシアルキレンまたはポリエーテルジオールブロック（この場合に得られるポリエー

テルアミドはポリエーテルエステルアミドとよばれる）。

これらブロックポリエーテルエステルアミドの組成および製造方法は、本出願人のフランス国特許第7418913号、第7726678号に記載されており、その内容は本明細書の一部を成す。

本発明で特に適したものは、分子量300～15,000のジカルボキシルポリアミド1または12ブロックと分子量100～6,000のポリオキシテトラメチレングリコールブロックとを、ポリオキシテトラメチレングリコール5～85重量％に対してポリアミドブロックを95～15重量％の割合で重縮合させて得られるブロックポリエーテルエステルアミド（PEBA X）である。

軽量化されていない熱可塑性プラスチックで構成される密な材料は軽量化材料と同じであっても異なってもよく、ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステル、ポリウレタン等の中から選択することができる。

下記2種類の発泡剤を兼用することもできる：

- 1) 温度165℃以上で分解するアゾジカルボンアミドをベースとした発熱性発泡剤（シャーリング（Schering）社のGenitron EPCまたはEPA）

2) ジカルボン酸ナトリウムを含む温度160℃以上で分解する吸熱性発泡剤（シャーリング社のGenitron SIC 35/22、ベーリンガー（Boehringer）社製のHydroc erol B）。

吸熱性発泡剤は当然加熱によって分解し、分解は熱供給を除去することによって停止する。一方、発熱性発泡剤は熱源を除去した後も分解が継続し、かなりの冷却が必要になる。吸熱性発泡剤で得られるフォームの特徴の中で特に顕著なものは極めて優れた表皮および極めて微細な気泡形成であり、この発泡剤で軽量化したPEBA Xの密度は0.6である。本発明の2層を

フィルム、シートまたはその他の材料の異なる層と組み合わせても本発明の範囲を逸脱するものではない。

試験で用いた熱可塑性プラスチックは以下の通り：

1) エラストマーA（PEBA X 2533）

ポリアミド12とポリテトラメチレングリコールとをベースとしたポリエーテルエステルアミド（重量比PA/PE=20/80）

融点=135℃

メルトインデックス（235℃/1 kg/2 mmダイ）=10

ショアーD硬度=25

2) エラストマーB（PEBA X MX 1205）

ポリアミド12とポリテトラメチレングリコールとをベースとしたポリエーテルエステルアミド（重量比PA/PE=50/50）：

融点=147℃

メルトインデックス（235℃/1 kg/2 mmダイ）=10

ショアーD硬度=40

3) エラストマーC（PEBA X 3533）

ポリアミド12とポリテトラメチレングリコールベースとしたポリエーテルエステルアミド（重量比PA/PE=30/70）

融点=144℃

メルトインデックス（235℃/1 kg/2 mmダイ）=9

ショアー D 硬度 = 35

4) エラストマー D (Elastollan 1185 A50)

ポリエーテルウレタン

融点 = 165℃

ショアー D 硬度 = 35

5) エラストマー E (Hytrel 4056)

ポリエーテルエステル

融点 = 150℃

メルトインデックス (190℃ / 2.16kg / 2 mm ダイ) = 5

ショアー D 硬度 = 40

発泡エラストマーの成形条件

射出成形機は、発泡剤と溶融材料とを良好に混合するいわゆる弁型の密封ノズルを備えている。

試験で使用する金型は 100×100×10mm のキャビティを有する。材料を迅速に射出できるようにするためにパーティングライン上に追加のベントを設けた。

射出は 3 mm レイヤスレッショルドで行った。

射出速度は最大速度の 80% すなわち 200cm³ / 秒にした。保持圧力は最小にした。

。

密なエラストマーの成形条件

Visumat 500-Billion 140L 射出成形機

100×100×2 mm の板用の金型

0.9mm レイヤスレッショルド

保持圧力 : 30 bar

射出速度 : 50%

成形温度 : 25℃

2 つの材料間の結合力は NF T 規格 76-112 (ISO 4578) に準じて測定し、柔らかい材料上に柔らかい材料を一体化した集合体の剥離強度に同様に処理できる。

試験片は被覆成形した板を幅 25mm のバンド状に切断して得た。

密な材料と軽量化された材料との接合位置に深さ10mmの切込みを入れて試験機のジョーの間に把持できるようにした。加えた引張り荷重が試験片の幅全体に均一に分散するように、試験

片はジョーの間に完全に整合しなければならない。ジョーの移動速度を50mm/分とし、剥離力はN/cmで表した。

以下の実施例は本発明を具体的に説明するためのものであって、本発明を何ら限定するものではない。

実施例1～5は密なエラストマーのインサート上に軽量化材料を射出する方法を説明するものであり、実施例6～11は軽量化された熱可塑性プラスチックのインサート上に密なエラストマーを被覆成形する方法を説明するものであり、最後の2つの実施例10-11では吸熱性発泡剤を用いて軽量化した。

各試験の結果は表1および2に記載してある。

実施例 1

P E B A X M X 1025を温度210℃で射出成形して100×100×2 mmの板のインサートを得た。

このインサートを100×100×10mmのキャビティ上に置き、その上に、0.6%のGenitron EPC発泡剤を含むP E B A X M X 1025ポリエーテルブロックアミドを190℃で射出成形により被覆成形した。得られた軽量化P E B A Xの密度は0.6で、熱可塑性プラスチックインサートに対して優れた接着性を示し、P E B A X M X 1025のクリープと同時に材料間の凝集破損が観察された。

実施例 2

Elastollan 1185 A50ポリウレタンを温度240℃で射出成形して100×100×2 mmのインサートを作り、その上に被覆成形によって、0.6%のGenitron EPC発泡剤で軽量化したP E B A X M X 1205を射出した。

インサートとフォームとの間は十分に接着し、材料間で接着層破損が見られた。

実施例 3

Hytre1 4056の密な可塑性コポリエーテル (100×100×2 mmインサート) を200℃で射出成形した。

このインサート上に被覆成形で0.6%のGenitron EPC発泡剤で軽量化したPEBA X MX 1205を射出した。インサートとフォームとの間の接着性はわずかに弱くなったが材料間で接着層破損が観察された。

実施例 4

PEBA X 3533ポリエーテルブロックアミドの密な熱可塑性プラスチック (100×100×2 mmインサート) を210℃で射出成形した。

0.6%のGenitron EPC発泡剤で軽量化したPEBA X MX 1205を被覆成形した。インサートとフォームの間には極めて優れた接着が得られ、PEBA X 3533が凝集破損し、次いで破断するという特徴が見られた。

実施例 5

0.6%のGenitron EPC発泡剤で軽量化したPEBA X 2533を被覆成形で実施例1と同じインサート上に射出した。インサートとフォームの間には優れた接着性が得られ、PEBA X 2533の凝集破損および破断が見られた。

実施例 6

PEBA X MX 1205ポリエーテルブロックアミドの軽量化された熱可塑性プラスチック (100×100×8 mmインサート) を温度190℃で射出成形した。0.6%のGenitron EPC発泡剤で発泡させた材料の密度は0.55であった。

このインサートを100×100×10mmのキャビティ上に置き、Elastollan 1185 A50の密なエラストマーを温度240℃で射出成形した。

被覆成形中に密なエラストマーによって加わる圧力で軽量化熱可塑性プラスチックインサートがわずかに変形するのが観察されたが、材料間の接着性は依然として極めて満足すべきものであり、PEBA Xフォームの凝集破損と破断とが観察された。

実施例 7

被覆成形で実施例6に用いたものと同じインサート上にPEBA X 3533を射出した。

接着性は良好で、凝集破損が観察された。

実施例 8

0.6%のGenitron EPCで軽量化したPEBA X 2533上に被覆成形でポリエーテルウレタン1185 A 50を射出成形した。

優れた材料の接着性が得られた。試験結果はフォームのクリープおよび破断で特徴付けられた。

実施例 9

実施例 8 で用いたものと同じインサート上に、被覆成形でPEBA X 3533を射出成形した。

材料の優れた接着性とフォームの剥離が観察された。

実施例10

1.2%のGenitron SIC 35/22吸熱性発泡剤で軽量化したPEBA X MX 1205熱可塑性プラスチックの100×100×8 mmのインサート上に、Elastollan 1185 A50の密な熱可塑性プラスチックを被覆成形で射出成形した。実施例 6 に同じ結果が得られた。

フォーム上に表面層を付けるこの方法でも材料の接着性は損なわれず、フォームの凝集破損および破断が観察された。

実施例11

実施例10で用いたものと同じインサート上にPEBA X 3533を被覆成形で射出成形した。結果は実施例 7 と同じ。

表 1

熱可塑性プラスチックインサート上への
軽量化ポリエーテルブロックアミドの被覆成形

実施 例	熱可塑性プラスチック		発泡剤	接着力
	インサート 100 × 100 × 2 mm	軽量化 被覆成形	* (%)	N / cm
1	PEBAX MX 1205	PEBAX MX 1205	A(0.6)	18.5
2	ELASTOLLAN 1185 A50	PEBAX MX 1205	A(0.6)	5.8
3	HYTREL 4056	PEBAX MX 1205	A(0.6)	3.6
4	PEBAX 3533	PEBAX MX 1205	A(0.6)	9.3
5	PEBAX MX 1205	PEBAX 2533	A(0.6)	9.5

* : A : GENITRON EPC

表 2

軽量化されたポリエーテルブロックアミドインサート上への
密な熱可塑性プラスチックの被覆成形

実施 例	熱可塑性プラスチック		発泡剤	接着力
	軽量化インサート 100 × 100 × 8mm	高密度 被覆成形	* (%)	N / cm
6	PEBAX MX 1205	ELASTOLLAN 1185A50	A(0.6)	19.5
7	PEBAX MX 1205	PEBAX 3533	A(0.6)	12
8	PEBAX 2533	ELASTOLLAN 1185A50	A(0.6)	3.5
9	PEBAX 2533	PEBAX 3533	A(0.6)	7.4
10	PEBAX MX 1025	ELASTOLLAN 1185A50	B(1.2)	9.6
11	PEBAX MX 1205	PEBAX 3533	B(1.2)	16.2

* A : GENITRON EPC
B : GENITRON SIC 35/22

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/FR 94/01238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B29C45/14 B32B27/24 A43B13/12 //B29K71:00,B29K77:00, B29K96:04,B29K105:20,B29L9:00,B29L31:50		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B29C C08G A43B B32B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9305, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class AEF, AN 93-039339 C05! & JP,A,04 363 221 (NIFCO INC. & TORAY IND. INC.) 16 December 1992 see abstract	1,2,4,5
Y	EP,A,0 235 396 (HULS A.G.) 9 September 1987 see the whole document	1,2,4,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 211 (C-0836) (4739) 29 May 1991 & JP,A,03 060 601 (ASAHI CORP.) 15 March 1991 see abstract	4,5
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 January 1995		Date of mailing of the international search report 23. 02. 95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5118 Patentlaan 2 NL - 2210 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Molto Pinol, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 94/01238

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 060 240 (DISTROPAT A.G.) 15 September 1982 see the whole document	4,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 24 (C-677) (3967) 18 January 1990 & JP,A,01 265 901 (ASAHI CORP.) 24 October 1989 see abstract	4,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/FR 94/01238

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0235396	09-09-87	DE-A- 3606473	03-09-87
		JP-A- 62212144	18-09-87
		US-A- 4816345	28-03-89
EP-A-0060240	15-09-82	AT-A- 386514	12-09-88
		US-A- 4497123	05-02-85

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B 3 2 B 27/34

識別記号

庁内整理番号

9349-4F

F I